

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-286727

(43)Date of publication of application : 26.11.1990

(51)Int.Cl. C08L 7/00
C08K 3/04
C08L 9/00

(21)Application number : 01-107795

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 28.04.1989

(72)Inventor : MUKAI TAKAMICHI
KAWAMURA MASANORI
SATO KAZUHIDE

(54) RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber composition which is excellent in processability and can give a tire excellent in abrasion resistance, low heat build-up, etc., by mixing a natural rubber and/or a diene synthetic rubber with a carbon black having specified properties in an electron spin resonance spectroscopy.

CONSTITUTION: A carbon black having such properties that the line width in an electron spin resonance spectrum is represented by the formula [wherein T is a toluene coloration transparency (%) and is 100-60] is prepared. A carbon black having properties of cetyltrimethylammonium bromide adsorption $\geq 105 \text{ m}^2/\text{g}$ and a dibutyl phthalate adsorption $\geq 85 \text{ ml}/100\text{g}$ after being compressed four times under 24000Psi is desirable. This carbon black is mixed with a natural rubber and/or a diene synthetic rubber (e.g. polyisoprene rubber) to produce a rubber composition desirable for tire treads, etc.

ESR に適する黒相 (mT) 2.0-1.2, 1.0-0.5

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特公平7-110910

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)11月29日

(51) Int. Cl. ⁶
 C08L 7/00
 C08K 3/04
 C08L 9/00
 C09C 1/48

識別記号

KCT

F I

PBE

請求項の数4 (全5頁)

(21) 出願番号 特願平1-107795
 (22) 出願日 平成1年(1989)4月28日
 (65) 公開番号 特開平2-286727
 (43) 公開日 平成2年(1990)11月26日

(71) 出願人 999999999
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 (72) 発明者 迎 宇宙
 東京都小平市小川東町3-5-5
 (72) 発明者 川村 正徳
 東京都東大和市立野3-1293-10
 (72) 発明者 佐藤 和秀
 東京都小平市小川東町3-5-5
 (74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

審査官 鐘尾 みや子

(56) 参考文献 特開昭60-26045 (J P, A)
 特開昭60-76544 (J P, A)
 特開昭52-133099 (J P, A)
 特開昭60-26044 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムおよび／またはジェン系合成ゴムとカーボンブラックとを含むゴム組成物において、該カーボンブラックが次式：

$$0.11(\text{CTAB})^{1.5} + 5 \geq e$$

(式中Tはトルエン着色透過度(%)で100~60を示す)で表わされる特性を有することを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 上記カーボンブラックのCTAB値が105m²/g以上で、M₄DBP吸油量が85ml/100g以上である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 上記カーボンブラックのN₂SA値(m²/g) - CTAB値(m²/g)の値が10以下である請求項1または2記載のゴム組成物。

【請求項4】 上記カーボンブラックのトルエン着色透過度T(%)が95以下である請求項1, 2または3記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、タイヤ、ホース、コンベアベルト等に用いられる補強性、特に耐摩耗性、および低発熱性並びに加工性の改良されたゴム組成物に関するものである。

(従来の技術)

トラック・バス用タイヤのトレッド等のかなり高い耐摩耗性が要求されるゴム配合では、従来からISAF等の高補強性のカーボンブラックが使用されて来たが、近年市場の経済性要求が高まるにつれ、更に耐摩耗性を得ることが商品価値を決定する重要なポイントとなっている。従来からの耐摩耗性を向上させる手法としては、カーボ

ンブラック配合量を増加する、プロセスオイル等の軟化剤の量を減量する、と言うような配合量の変更、またはISAFカーボンブラックに代る更に補強性にすぐれるSAF級のカーボンブラックを使用すること等が行われている。

(発明が解決しようとする課題)

然しながら、カーボンブラックの配合量を増加させると、ある配合量の範囲内では耐摩耗性は向上するが、増加とともにその効果が次第に減少し加えて、ゴム配合の耐摩耗性が低下する等のデメリットが大きくなる。

次に、プロセスオイル等の軟化剤を減量させると、耐摩耗性は向上するが、反面、練ゴムのまとまりが悪くなる。また、ゴムの粘度が高くなる等、大幅な作業性の低下をおこす。

また、SAFクラスのカーボンブラックを用いると、やはり耐摩耗性は向上するが、粘度上昇による作業性も悪化する等の問題点がある。

そのため、ゴム練り時間の延長等、製造技術の面から種々検討が加えられているが、十分な効果が得られるまでに至っていない。

そこで本発明の目的は、粘度上昇による作業性の悪化がなく、低発熱性および高補強性、特に高耐摩耗性を有するゴム組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、この課題を解決するため鋭意研究、検討を重ねた結果、特定の特性要件を満たすISAFおよびSAFカーボンブラックがこの解決に有効であることを突き止めた、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、天然ゴムおよび/またはジエン系合成ゴムとカーボンブラックとを含むゴム組成物において、該カーボンブラックが次式：電子スピン共鳴スペクトル (ESR) における線幅 (mT) $\geq e^{0.111 \cdot T \cdot 50} + 5$

(式中mTはミリテスラ、Tはトルエン着色透過度 (%) で100~60を示す) で表わされる特性を有することを特徴とするゴム組成物に関するものである。

本発明のゴム成分の一つであるジエン系合成ゴムの例としては、合成ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム等が挙げられ、これらを単独もしくは2種以上併用して用いることができる。

次に、本発明の要をなすカーボンブラックについて説明する。

まず、このカーボンブラックは次式：

ESRにおける線幅 (mT) $\geq e^{0.111 \cdot T \cdot 50} + 5$

で表わされる特性を有することを要するが、これは次のような理由に基づくものである。

すなわち、ESR測定における線幅は、高温長時間で焼成されたものほど大きくなると言われている。また、この様な場合にトルエン着色透過度Tは100%に近づくことになる。一般に、トルエン着色透過度が低いカーボンブラックはポリマーとの濡れ性に優れ、配合ゴム物性に高

補強性と低発熱性の両立をもたらす。しかし、かかるカーボンブラックは黒鉛化度が低いために、カーボンブラック自身の補強性に欠点がある。すなわち、Tが60%よりも小さい場合にはカーボンブラックの粒子自体が脆くなり、結局ゴム補強性に悪影響を及ぼすことになる。本発明に係るカーボンブラックは、正にこれらの二律背反性を克服し得るカーボンブラックであり、表面はポリマーとの濡れ性に優れ、構造的には黒鉛化が進んだ構造をとり、その満たすべき条件が上記式で表わされる関係である。Tは好ましくは95%以下である。尚、これは経験的に求められたものである。即ち、トルエン着色透過度を横軸に、ESRでの線幅を縦軸にして、種々のカーボンブラックにつきデータをプロットした結果、当該式のグラフを境にして、この値以上の線幅を有するカーボンブラックを配合したゴムについて、摩耗性等のゴム特性が優れていたことによる。

次に本発明に係るカーボンブラックはCTAB値 (セチルトリメチルアンモニウムブロマイド吸着量) が105m²/g以上であるのが好ましい。これは、補強性を考慮した場合、CTAB値が105m²/gより小さい場合、現在使用されているカーボンブラックに劣ることがあるためである。

また、かかるカーボンブラックは、 α -M₄DBP吸油量 (24000Psiで4回圧縮した後のデブチルフタレート吸着量) が85ml/100g以上であるのが好ましい。これは、この値が85ml/100gよりも小さい値のカーボンブラックを配合したゴム組成物は、特に高シビアリティ領域における耐摩耗性が劣るためである。

更に、上記カーボンブラックはN₂SA値 (窒素吸着比表面積) (m²/g) とCTAB値との差が10m²/g以下であるのが好ましい。この理由は、この値が10m²/gを超えるとカーボンブラック表面の細孔が増し、配合ゴムの粘度が上がリ、分散不良による補強性の低下、ひいては耐摩耗性が不十分となり好ましくないからである。

尚、本発明のゴム組成物にはゴム工業で通常使用される配合剤、例えば補強性充填剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等を適宜配合することができるのは勿論のことである。

(実施例)

以下、実施例および比較例により本発明をより具体的に説明する。

まず最初に、カーボンブラックの特性値の測定法およびゴム物性測定法について述べる。

(ア) カーボンブラックの特性値測定法

トルエン着色透過度は、JIS K-6221-1982に準拠した。

CTAB値はASTM D3765-85に準拠した。

α -M₄DBP吸油量はASTM D3493-84に準拠した。

N₂SA値はASTM D 3037-84 B法に準拠した。

ESRは電子スピン共鳴装置JES-RE 2X (日本電子 (株) 製) を用い、以下の測定条件にて測定した。

測定温度

25℃

マイクロ波出力	1m W
中心磁場	331mT
磁場掃引幅	150mT (331±75mT)
磁場掃引時間	12min
変調周波数	100KHz
変調磁場	2mT
タイムコンスタント	1sec

尚、ESRにおける線幅は、ESRスペクトルのピークとピークの差を ΔH とし（第1図参照）、この ΔH を線幅と定義した。

(イ) ゴム物性測定法

△一ニ一粘度は、JIS 6300-1974に準拠した。

耐摩耗性を表わす耐摩耗指数は、ランボーン試験機を用いて摩耗損失量を測定し、次式によって算出した。

$$\text{耐摩耗指数} = \frac{\text{コントロールの容積損失量}}{\text{供試験片の容積損失量}} \times 100$$

注) 実施例1, 2に対しては比較例1をコントロールとする。

実施例 3 に対しては比較例 2 をコントロールとする。

実施例4, 5に対しては比較例3をコントロールとする。

実施例6, 7に対しては比較例4をコントロールとする。

実施例 8 に対しては比較例 5 をコントロールとする。

発熱性を表わすTan δ 値は、岩本製作所（株）製の粘弾性スペクトロメータを使用し、引張りの動歪1%、周波数50Hz、25℃の条件で測定した。尚、試験片は厚さ約2mm、幅5mmのスラブシートを用い、試料挟み間距離2cmとして初期荷重を100gとした。このTan δ の値が低いほど、低発熱性である。

下記の第1表に示す配合系で、特性の異なるカーボンブラックを用いたゴム組成物をバンバリーミキサーで混練りし、上記ムーニー粘度を測定した。また、その145℃×30分加硫物の耐摩耗指数およびTan δ 値を測定評価した。その結果を下記の第2表に示す。

第1表 供試配合処方

名称	重量部
ポリマー	100
カーボンブラック	50

第 2 表

[illegible]

	比較 例1	実施 例1	実施 例2	比較 例2	実施 例3	比較 例3	実施 例4	実施 例5	比較 例4	実施 例6	実施 例7	比較 例5	実施 例8
ムーニー粘度	67	60	60	69	64	83	78	77	104	82	95	95	89
耐摩耗指数 *2	100	106	112	100	112	100	107	117	100	119	116	100	111
Tan δ (指数表示) *3	100	93	91	100	89	100	93	91	100	92	96	100	95

*1: 日本合成ゴム製スチレン・ブタジエン共重合体ゴム。

*2: 大きい程良。

*3: 小さい程良。

第2表の結果より、本発明の特性要件を満たすカーボンブラックを使用したもの（実施例1～6）は、その要件を満たさないもの（比較例1～5）に比して、未加硫物のムーニー粘度が小さく、このため加硫物の耐摩耗性および低発熱性に優れていることが分かる。

尚、上記実施例で使用したカーボンブラックA～Kは、以下の方法により製造した。

即ち、第2図に示すように、カーボンブラックの生成反応部の2箇所（D₁, D₂）からクエンチング水を噴射する

もので、前記各位置と、これらから噴射されるクエンチング水の量（Q₁, Q₂）との組み合わせにより、トルエン着色透過度T及び線幅mT等を任意に制御することができる。

ここで、Q₁はタール分を出す、反応を完全には止めない作用をし、Q₂は線幅mTを広げる作用をする。

製造したカーボンブラックについて、第3表に示し、反応炉の寸法を第4表に、原料油性状を第5表にそれぞれ示す。

第

3

表

表

		比較 例A	実施 例B	実施 例C	比較 例D	実施 例E	比較 例F	実施 例G	実施 例H	比較 例I	実施 例J	実施 例K
ESR線幅		29.0	37.5	22.3	22.0	24.5	31.1	37.5	24.1	32.0	20.8	20.0
ESR線幅 計算値		30.0	36.2	12.5	27.4	8.5	32.9	26.5	9.9	32.9	9.9	12.5
Toluene着色透過度		98	100	87.1	97	80	99	96.6	83.1	99	83.1	87.1
N ₂ SA		-126	-114	-116	-130	-126	-148	-142	-145	-173	-157	-164
CTAV		115	114	115	122	120	135	133	137	157	156	158
24M4DBP		98	97	96	98	98	96	91	96	102	104	97
製造総空気量(温度500℃) (Kg/h)		5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
原料油導入量(温度150℃) (l/h)		938	950	948	950	955	845	840	845	676	703	730
燃料導入量(LPG) (Kg/h)		165	165	165	250	250	300	300	300	180	250	180
クエンチング位置 (mm)	第1クエンチD ₁	6000	5250	5250	3000	2250	1350	1200	1200	1100	1200	1050
	第2クエンチD ₂		5850	5850		3150		1500	1500		1500	1250
クエンチング水量(l/h)	第1クエンチQ ₁	1000	75	110	1000	200	1000	67	108	1100	120	100
	第2クエンチQ ₂		925	880		800		933	892		880	900

第 4 表

燃焼部	700mm(直径)×450mm(長さ)
狭隘部	110mm(直径)×150mm(長さ)
反応部	220mm(直径)×8000mm(長さ)

第 5 表

比重(JIS K 2249) (15・4℃)	1.1310	蒸留特性(℃)
動粘度(JIS K 2283) (cSt at 50℃)	16.8	初留点 202
水分(JIS K 2275) (%)	0.3	(Initial boiling point)
残留炭素(JIS K 2275) (%)	9.5	10容量% 239
硫黄分(JIS K 2275)(%)	0.5	30容量% 292
炭素量 (重量%)	90.2	50容量% 339
水素量 (重量%)	5.4	
BMI	160	

*BMI : Bureau of Mines Correlation Index

(発明の効果)

以上説明してきたように、特定の要件を満たすカーボン

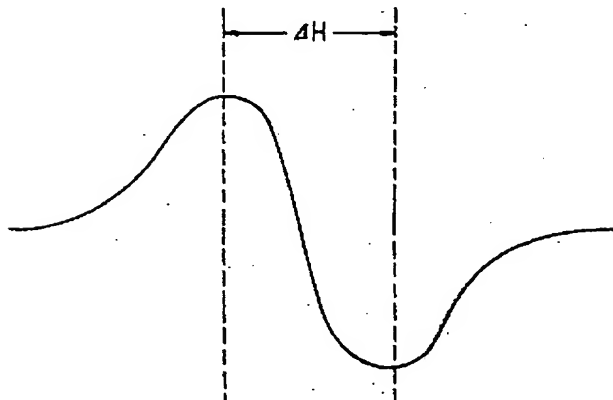
ブラックをジエン系ゴムに配合した本発明のゴム組成物においては、これを補強剤として使用することにより、加工性の重要なファクターとなる未加硫物のムーニー粘度を低く抑えられ、しかもこの加硫物の耐摩耗性および低発熱性を大幅に向上することができる。このため、各種タイヤのトレッド用としては勿論のこと、コンベアベルトやホース等の各種ゴム製品に使用して、特にその耐摩耗性および低発熱性の向上、ひいては製品の性能向上に寄与することができる。また、上述の如く未加硫物のムーニー粘度が小さく、加工作業性が良好であることから、製品製造上でのメリットが大である。

【図面の簡単な説明】

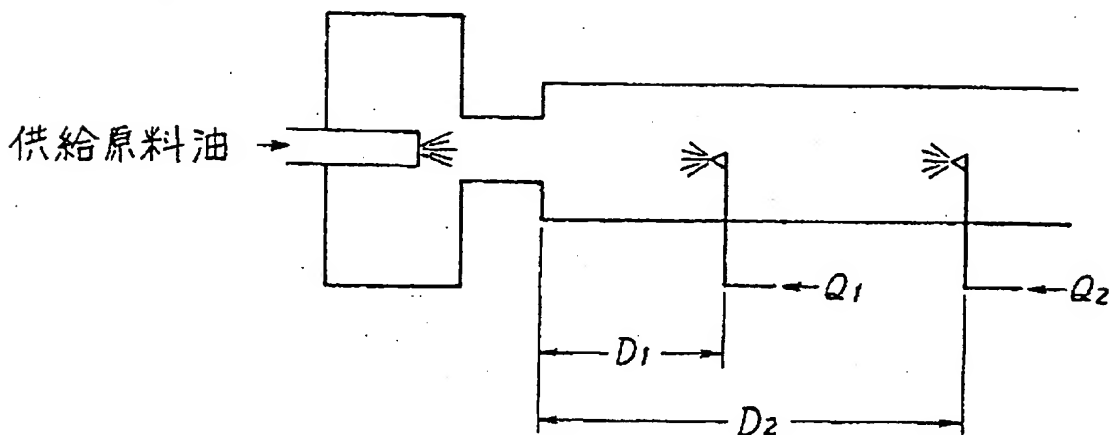
第1図はESRスペクトルを示す線図である。

第2図はカーボンブラックの製造工程を示す模式図である。

【第1図】



【第2図】



THIS PAGE BLANK (USPTO)